

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-053705

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C08G 64/30

(21)Application number : 05-214800

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.08.1993

(72)Inventor : KUZE SHIGEKI

## (54) PRODUCTION OF POLYCARBONATE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a polycarbonate which comprises a polymer containing scarcely any catalyst and is excellent in qualities, such as colorability and hydrolysis resistance, with good productivity.

**CONSTITUTION:** In producing a polycarbonate from a dihydroxy compound and a carbonic diester through transesterification, a nitrogenous heterocyclic compound containing active hydrogen atoms, a basic organic nitrogen compound and a metal compound are used as the catalysts.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53705

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 64/30

識別記号

N P U

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-214800

(22) 出願日 平成5年(1993)8月9日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 久世 茂樹

千葉県市原市青葉台2丁目6番地1

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートの製造法

(57) 【要約】

【目的】 実質的にポリマー中に触媒を含有しない、着色性、耐加水分解性等の品質に優れたポリカーボネートを生産性よく製造することができるポリカーボネートの製造法を提供する。

【構成】 ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとからエステル交換によってポリカーボネートを製造するにあたり、(A) 活性水素含有含窒素複素環化合物、(B) 含窒素塩基性有機化合物及び(C) 金属化合物を触媒として用いるポリカーボネートの製造法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとからエステル交換によってポリカーボネートを製造するにあたり、(A) 活性水素含有含窒素複素環化合物、

(B) 含窒素塩基性有機化合物及び(C) 金属化合物を触媒として用いることを特徴とするポリカーボネートの製造法。

【請求項2】 活性水素含有含窒素複素環化合物がピリジン類あるいはキノリン類である請求項1記載のポリカーボネートの製造法。

【請求項3】 金属化合物がCa、Mg、Mn、Zn、Ti及びCoから選択された金属の化合物である請求項1又は2記載のポリカーボネートの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電気・電子分野、自動車分野において用いられるポリカーボネートの製造法に関する。詳しくは、本発明は高品質のポリカーボネートを生産性よく提供し得るポリカーボネートの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネートは透明性、耐熱性、耐衝撃性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、現在、広く工業分野で使用されている樹脂である。ポリカーボネートの製造法として、ビスフェノールAなどの2価フェノールとホスゲンとを直接反応させる界面法あるいはビスフェノールAなどの2価フェノールとジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとを溶融状態でエステル交換させる溶融法が知られている。

【0003】しかし、界面法においてはその製造工程において有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウムなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、樹脂中に混入する酸化ナトリウムなどのポリマーの物性に悪影響を及ぼす不純物の分離が困難であることなどの問題があり、一方溶融法は、界面法と比較して安価にポリカーボネートを製造できるという利点を有しているものの、通常280℃～310℃という高温下で長時間反応させるため着色がまぬがれないという問題があった。また、塩基性触媒を用いることが多く、得られたポリマーの耐加水分解性が悪いという問題もある。

【0004】溶融法において、着色を防止するため、特定の触媒を用いる方法(特公昭61-39972号公報、特開昭63-223036号公報等)、反応後期に酸化防止剤を添加する方法(特開昭61-151236号公報、特開昭62-158719号公報等)、反応後期に2軸ペント式混練押出機を使用する方法(特開昭61-62522号公報等)、横型攪拌重合槽を使用する方法(特開平2-153925号公報等)などが提案されているが、未だ完全には解決されていない。

2

【0005】また、得られるポリカーボネートの耐加水分解性を改良するために、従来よりジメチル硫酸のような酸により中和することが知られており、最近ではp-トルエンスルホン酸のような酸で中和を行ない、過剰の酸をエポキシ化合物を用いて中和する技術(特開平4-175368号公報等)などが知られているが、未だ完全には解決されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、実質的にポリマー中に触媒を含有しない、着色性、耐加水分解性等の品質に優れたポリカーボネートを生産性よく製造することができるポリカーボネートの製造法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は前記目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、エステル交換法によりポリカーボネートを製造する際に、(A) 活性水素含有含窒素複素環化合物、(B) 含窒素塩基性有機化合物及び(C) 金属化合物を触媒として用いることにより、実質的にポリマー中に触媒を含有しない品質に優れたポリカーボネートを生産性よく製造することができることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明はジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとからエステル交換によってポリカーボネートを製造するにあたり、(A) 活性水素含有含窒素複素環化合物、(B) 含窒素塩基性有機化合物及び(C) 金属化合物を触媒として用いることを特徴とするポリカーボネートの製造法を提供するものである。

【0009】本発明で用いられるジヒドロキシ化合物としては特に限定はなく、従来公知のものを含む種々のジヒドロキシ化合物を用いることができ、また、ジヒドロキシ化合物1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

【0010】ここでジヒドロキシ化合物としては、例えば芳香族ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジヒドロキシ化合物、これら化合物のビスエステル、カーボネート類などがある。

【0011】本発明に好適に用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物の例としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジシクロヘキシルビフェニル、3,3'-ジフルオロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のジヒドロキシビフェニル類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテル等のビス(ヒドロキシアリール)エーテル類；4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等のビス

(ヒドロキシアリール) ケトン類; ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルフィド等のビス (ヒドロキシアリール) スルフィド類; ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) スルホキシド等のビス (ヒドロキシアリール) スルホキシド類; ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン等のビス (ヒドロキシアリール) スルホン類; ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルメタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 1-ジフェニルメタン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) -1-フェニルメタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) エタン、1-フェニル-1, 1-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、2- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -2- (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2, 2, 2-トリフェニルエタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (2-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-プロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-プロモ-4-ヒドロキシ-5-クロロフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1-ビス (2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ブタン、1, 1-ビス (2-tert

-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ブタン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) イソブタン、1, 1-ビス (2-tert-アミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ブタン、2, 2-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -4-メチルペンタン、4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、1, 1-ビス (2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ヘプタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、1, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン等のビス (ヒドロキシアリール) アルカン類; 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン等のビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカン類; 1, 1'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -p-ジイソプロピルベンゼン、1, 1'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -m-ジイソプロピルベンゼン等のビス [(ヒドロキシアリール) メチル] ベンゼン類; レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、2, 3, 4, 6-テトラフルオロレゾルシン、2, 3, 4, 6-テトラプロモレゾルシン、カテコール、ハイドロキノ、3-メチルハイドロキノ、3-エチルハイドロキノ、3-プロピルハイドロキノ、3-ブチルハイドロキノ、3-tert-ブチルハイドロキノ、3-フェニルハイドロキノ、3-クミルハイドロキノ、2, 3, 5, 6-テトラメチルハイドロキノ、2, 3, 4, 6-テトラ-tert-ブチルハイドロキノ、2, 3, 5, 6-テトラフルオロハイドロキノ、2, 3, 5, 6-テトラプロモハイドロキノ等の無置換又はハロゲン及びアルキル置換ジヒドロキシベンゼン類などを挙げることができる。

【0012】さらに、本発明においては、ジヒドロキシ化合物として、2, 2, 2', 2'-テトラヒドロ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スビロビー [1H-インデン] -6, 6'-ジオール等のスビロ化合物を用いることもできる。

【0013】また、上記ジヒドロキシ化合物の一部に代えて、ビフェニルジカルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、ビシクロヘキシルジカルボン酸のヒドロキシアルキルエステル等の2価アルコールを用いてもよい。この場合、ポリエステルカーボネートが得られる。

【0014】本発明で用いられる炭酸ジエステルとしては、特に限定はなく、公知のものを含む種々の炭酸ジエステルを用いることができ、炭酸ジエステルとして1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0015】本発明で用いられる炭酸ジエステルとしては、炭酸ジアリール化合物、炭酸ジアルキル化合物、炭酸アルキルアリール化合物がある。炭酸ジアリール化合物の具体例としては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ピフェニル)カーボネート等が挙げられる。また、炭酸ジアルキル化合物の具体例としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられる。一方、炭酸アルキルアリール化合物の具体例としては、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、シクロヘキシルフェニルカーボネート等がある。これらのうち、ジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。

【0016】炭酸ジエステルの使用量は、通常、ジヒドロキシ化合物1モルに対して0.90~1.50モル、好ましくは0.95~1.25モル程度である。

【0017】なお、必要に応じて、炭酸ジエステルの一部に代えてジカルボン酸、ジカルボン酸エステルを用いてもよい。この場合、ポリエステルカーボネートが得られる。ジカルボン酸及びジカルボン酸エステルとしては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジフェニル、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジクロリド、テレフタル酸ジクロリド等の芳香族ジカルボン酸類；コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、セバシン酸ジフェニル、デカン二酸ジフェニル等の脂肪族ジカルボン酸類；シクロプロパンジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、シクロプロパンジカルボン酸ジフェニル、1,2-シクロブタンジカルボン酸ジフェニル、1,3-シクロブタンジカルボン酸ジフェニル、1,2-シクロペンタンジカルボン酸ジフェニル、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジフェニル、1,3-シクロヘキサジカルボン酸ジフェニル等の脂環族ジカルボン酸類を挙げることができる。ジカルボン酸及びジカルボン酸エステルの使用量は、例えば、炭酸ジエステルの50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

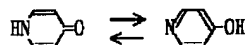
【0018】本発明において用いられるエステル交換触媒としては、(A) 活性水素含有含窒素複素環化合物、

(B) 含窒素塩基性有機化合物及び(C) 金属化合物の三成分系の触媒を使用する。

【0019】(A) の活性水素含有含窒素複素環化合物としては例えば下記式で表わされるようなオールケート互変異性を有する化合物が特に好適に用いられる。

【0020】

【化1】



10 このようなオールケート互変異性を有する化合物の例としては、ヒドロキシ置換含窒素複素環化合物及びメルカプト置換含窒素複素環化合物等が挙げられる。

【0021】ヒドロキシ置換含窒素複素環化合物の具体例としては、2-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシキノリン、4-ヒドロキシキノリン、5-ヒドロキシキノリン、7-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシイソキノリン、3-ヒドロキシイソキノリン、6-ヒドロキシイソキノリン、8-ヒドロキシイソキノリン、2-ヒドロキシキノキサリン、5-ヒドロキシキノキサリン、6-ヒドロキシキノキサリン、4-ヒドロキシシンノリン、5-ヒドロキシシンノリン、8-ヒドロキシシンノリン、2-ヒドロキシピラジン、2-ヒドロキシピリミジン、4-ヒドロキシピリミジン、3-ヒドロキシピリダジン、4-ヒドロキシピリダジン、2-ヒドロキシトリアジン等が挙げられる。

【0022】メルカプト置換含窒素複素環化合物の具体例としては、2-メルカプトピリジン、4-メルカプトピリジン、2-メルカプトキノリン、4-メルカプトキノリン、5-メルカプトキノリン、7-メルカプトキノリン、1-メルカプトイソキノリン、3-メルカプトイソキノリン、6-メルカプトイソキノリン、8-メルカプトイソキノリン、2-メルカプトキノキサリン、5-メルカプトキノキサリン、6-メルカプトキノキサリン、4-メルカプトシンノリン、5-メルカプトシンノリン、8-メルカプトシンノリン、2-メルカプトピラジン、2-メルカプトピリミジン、4-メルカプトピリミジン、3-メルカプトピリダジン、4-メルカプトピリダジン、2-メルカプトトリアジン等が挙げられる。

40 【0023】また、上記のようなオールケート互変異性を有するもの以外で、活性水素含有含窒素複素環化合物として好適に用いられるものとしては、例えばアミノ置換含窒素複素環化合物が挙げられる。

【0024】アミノ置換含窒素複素環化合物の具体例としては、2-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-アミノキノリン、4-アミノキノリン、5-アミノキノリン、7-アミノキノリン、1-アミノイソキノリン、3-アミノイソキノリン、6-アミノイソキノリン、8-アミノイソキノリン、2-アミノキノキサリン、5-アミノキノキサリン、6-アミノキノキサリン

ン、4-アミノシンノリン、5-アミノシンノリン、8-アミノシンノリン、2-アミノピラジン、2-アミノピリミジン、4-アミノピリミジン、3-アミノピリダジン、4-アミノピリダジン、2-アミノトリアジン等が挙げられる。

【0025】これらの化合物の含窒素複素環にはアルキル基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、メトキシ基等の置換基がついていてもよい。なお、これらの(A)の活性水素含有含窒素複素環化合物は1種のみで用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。活性水素含有含窒素複素環化合物の使用量はジヒドロキシ化合物1モルに対して $10^{-8} \sim 1$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-1}$ モルである。少なすぎると反応速度向上効果が発現せず、多すぎるとコストアップに繋がる。

【0026】(B)の含窒素塩基性有機化合物としては、具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン等の脂肪族第3級アミン化合物、トリフェニルアミン等の芳香族第3級アミン化合物が挙げられる。

【0027】また、N、N-ジメチル-4-アミノピリジン、N、N-ジエチル-4-アミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、ジアザビスクロオクタン(DABCO)等の無置換又はジアルキルアミノ系化合物が挙げられる。

【0028】また、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Me}_4\text{NOH}$ )、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Et}_4\text{NOH}$ )、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ )、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$ )等のアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類が挙げられる。

【0029】更に、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Me}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Bu}_4\text{NBPPh}_4$ )、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Me}_4\text{NBPPh}_4$ )等のボウ酸の塩基性塩が挙げられる。

【0030】これらの含窒素塩基性有機化合物の中では、トリヘキシルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルアミノピリジンが好ましい。

【0031】これらの含窒素塩基性有機化合物は1種のみで用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。含窒素塩基性有機化合物の使用量は2価フェノール1モルに対して $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルである。少なすぎると反応速度向上効果が発現せ

ず、多すぎるとコストアップに繋がる。

【0032】なお、本発明においては、活性水素を有する含窒素複素環化合物は含窒素塩基性有機化合物から除かれる。

【0033】(C)の金属化合物としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の単体、酸化物、水酸化物、アミド化合物、アルコラート、フェノラート、あるいは $\text{ZnO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ のような塩基性金属酸化物、有機チタン化合物、可溶性マンガン化合物、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Co}$ の酢酸塩等が挙げられる。

【0034】これらの(C)の金属化合物は単独で、あるいは2種類以上を併用して用いることができ、その添加量はジヒドロキシ化合物1モルに対して、 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルの範囲である。 $10^{-8}$ モル未満であると反応速度向上効果が発現できず、 $10^{-2}$ モルを超えるとコストアップに繋がる。

【0035】上記3種の触媒成分(A)活性水素含有含窒素複素環化合物、(B)含窒素塩基性有機化合物及び(C)金属化合物の間の使用割合としては、モル比で、(A)/(C)が $10^4 \sim 10^{-3}$ 、好ましくは $10^3 \sim 10^{-1}$ 、(B)/(C)が $10^4 \sim 10^{-3}$ 、好ましくは $10^3 \sim 10^{-1}$ となる量で使用することが望ましい。

【0036】各触媒成分は通常、ジヒドロキシ化合物、炭酸ジエステルを仕込む時点に同時に反応系に添加される。

【0037】また、本発明では、ポリカーボネートを製造するに際して、分岐剤として、更に、1分子中に3個以上の官能基を有する多官能性化合物を併用してもよい。

【0038】このような多官能性化合物としては、例えば、フロログルシン、ピロガロール、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1-トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-3-ヘプテン、1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、2, 2-ビス[4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン、2, 4-ビス[ $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]フェノール、2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、

$\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジエチルベンゼン、ヘキサキス[4-{ $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル}フェニル]- $\alpha$ -テレフタル酸エステル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、テトラキス[4-{ $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル}フェノキシ]メタン、1, 4-ビス[(4', 4''-ジヒドロキシトリフェニル)メチル]ベンゼン、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、シアヌル酸塩化物、3, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2, 3-ジヒドロインドール、3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール、5-クロロイサチン、5, 7-ジクロロイサチン、5-プロモイサチンフロログリシド等が挙げられる。

【0039】本発明におけるポリカーボネートの重合温度は、特に限定されないが通常100℃～330℃の範囲であり、好ましくは160℃～300℃、より好ましくは、反応の進行に合わせて次第に180℃から300℃に温度を上げてゆく方法が良い。また、該反応は100℃未満では反応の進行が遅く、330℃を超えるとポリマーの熱劣化が起こり好ましくない。

【0040】反応時の圧力は、使用するモノマーの蒸気圧に応じて反応温度に応じて設定される。これは、反応が効率よく行なわれるように設定されればよく限定されるものではない。通常、反応初期においては、1～50 atm (760～3800 torr) までの大気圧ないし加圧状態にしており、反応後期においては減圧状態、好ましくは最終的には0.01～100 torrにする場合が多い。また、反応時間は、目標の分子量となるまで行なえばよく、通常0.2～10時間程度である。

【0041】反応は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、また、必要に応じて、末端停止剤、酸化防止剤等を添加したり、不活性溶剤を使用してもよい。

【0042】末端停止剤としてはo-n-ブチルフェノール、m-n-ブチルフェノール、p-n-ブチルフェノール、o-イソブチルフェノール、m-イソブチルフェノール、p-イソブチルフェノール、o-t-ブチルフェノール、m-t-ブチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、o-n-ペンチルフェノール、m-n-ペンチルフェノール、p-n-ペンチルフェノール、o-n-ヘキシルフェノール、m-n-ヘキシルフェノール、p-n-ヘキシルフェノール、o-シクロヘキシルフェノール、m-シクロヘキシルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、o-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、p-フェニルフェノール、o-n

-ノニルフェノール、m-n-ノニルフェノール、p-n-ノニルフェノール、o-クミルフェノール、m-クミルフェノール、p-クミルフェノール、o-ナフチルフェノール、m-ナフチルフェノール、p-ナフチルフェノール、2, 6-ジ-t-ブチルフェノール、2, 6-ジ-t-ブチルフェノール、2, 4-ジ-t-ブチルフェノール、3, 5-ジ-t-ブチルフェノール、2, 5-ジクミルフェノール、3, 5-ジクミルフェノール、1-ベンジル-4-(ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ジベンジル-4-(ヒドロキシベンジル)ベンゼン、並びに2, 2, 4-トリメチル-4-(4-ヒドロキシフェニル)クロマン、2, 4, 4-トリメチル-4-(4-ヒドロキシフェニル)クロマン等のクロマン誘導体等の1価フェノールが挙げられる。

【0043】このようなフェノール類のうち、本発明では特に限定されないが、p-t-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、p-フェニルフェノールなどが好ましい。

【0044】また、他の末端停止剤として炭酸ジエステル化合物が場合によって用いられる。このような炭酸ジエステル化合物の末端停止剤の具体例としては、カルボプトキシフェニルフェニルカーボネート、メチルフェニルブチルフェニルカーボネート、エチルフェニルブチルフェニルカーボネート、ジブチルジフェニルカーボネート、ピフェニルルフェニルカーボネート、ジピフェニルルカーボネート、クミルフェニルカーボネート、ジクミルフェニルカーボネート、ナフチルフェニルカーボネート、ジナフチルフェニルカーボネート、カルボプロボキシフェニルフェニルカーボネート、カルボヘプトキシフェニルフェニルカーボネート、カルボメトキシ-t-ブチルフェニルフェニルカーボネート、カルボプロボキシフェニルメチルフェニルカーボネート、クロマニルフェニルカーボネート、ジクロマニルカーボネート等が挙げられる。またC<sub>7-30</sub>-アルキルカルボニルオキシベンゼン、C<sub>7-30</sub>-脂肪族アルコール、フェニル (C<sub>1-12</sub>-アルコキシ)ベンゾエート、フェニルジ (C<sub>1-12</sub>-アルコキシ)ベンゾエート、フェニルトリ (C<sub>1-12</sub>-アルコキシ)ベンゾエート、フェニル (C<sub>1-12</sub>-アルコキシ)スルホネート等が挙げられる。

【0045】末端停止剤の存在量が、ジヒドロキシ化合物1モルに対して0.05モル%～10モル%の範囲にあると、得られるポリカーボネートの水酸基末端が封止されるため、耐熱性及び耐水性に充分優れたポリカーボネートが得られ好ましい。末端停止剤や炭酸ジエステルは、予め反応系に全量添加しておいてもよく、また予め反応系に一部添加しておき、反応の進行に伴って残部を添加してもよい。更に場合によっては、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応が一部進行した後、に、反応系に全量添加してもよい。

【0046】酸化防止剤としては、トリス(ノニルフェ

ニル) ホスファイト、トリスフェニルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリアリールホスファイト等のリン系酸化防止剤が好適に用いられる。

【0047】不活性溶剤としては、ジフェニルエーテル、ハロゲン化ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン、ベンゾフェノン、ポリフェニルエーテル、ジクロロベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族化合物、二酸化炭素、一酸化二窒素、窒素などのガス、クロロフルオロ炭化水素、エタン、プロパン等のアルカン、シクロヘキサン、トリシクロ(5, 2, 10)-デカン、シクロオクタン、シクロドデカン等のシクロアルカン、エチレン、プロペンのようなアルケン又は六フッ化イオウ等各種のものが挙げられる。

【0048】また、本発明によって得られるポリカーボネートにはその他に、可塑剤、顔料、潤滑剤、離型剤、安定剤、無機充填剤などのような周知の添加剤を配合して使用することができる。

【0049】またこれらのポリカーボネートは、ポリオレフィン、ポリスチレン等のポリマーとブレンドすることが可能であり、特にOH基、COOH基、NH<sub>2</sub>基などを末端に有するポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、末端変性ポリシロキサン化合物、変性ポリプロピレン、変性ポリスチレン等と併用すると効果的である。

【0050】

【実施例】以下、本発明の実施例及びその比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0051】実施例1~4、比較例1~3

内容積1.4リットルのN1鋼製オートクレーブ(攪拌機付き)に、ビスフェノールA 228g(1.00モル)、ジフェニルカーボネート 225g(1.05モル)、表1に示す含窒素塩基性有機化合物、活性水素含有含窒素複素環化合物及び金属化合物を仕込み、窒素置換を5回行った。混合物を180℃まで加熱し、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを溶融させた。次いで温度を220℃とし、同時に攪拌を開始し、窒素を微量に流通させると、生成するフェノールが留去し始めた。反応物温度を220℃のまま1時間保った。

【0052】その後、温度を240℃にし次第に真空度を10mmHgまで上げて1時間反応させた。次いで、温度を270℃、真空度を1mmHgにし1時間反応させた。

【0053】最後にオートクレーブ内に、粘稠で透明な縮合物が残った。この物質をメチレンクロライドに溶解し、粘度平均分子量を測定した。また、得られた縮合物を粉碎し、280℃でプレス成形し、3mm厚のシートを得、これを用いて耐加水分解性を測定した。結果は表2に示す。

【0054】

【表1】



13

14

Run	触媒(mol/molBPA)		触媒(mol/molBPA)		触媒(mol/molBPA)	
	(B) 種類	量	(A) 種類	量	(C) 種類	量
実施例1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH	1×10 <sup>-5</sup>	2-ヒドロキシピリジン	1×10 <sup>-3</sup>	Mn (AcO) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-5</sup>
実施例2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH	1×10 <sup>-5</sup>	4-ヒドロキシピリジン	1×10 <sup>-3</sup>	Mn (AcO) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-5</sup>
実施例3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH	1×10 <sup>-5</sup>	2-ヒドロキシキノリン	1×10 <sup>-3</sup>	Mn (AcO) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-5</sup>
実施例4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH	1×10 <sup>-5</sup>	2-ヒドロキシピリジン	1×10 <sup>-3</sup>	Mg (AcO) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-5</sup>
実施例5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	1×10 <sup>-5</sup>	2-ヒドロキシピリジン	1×10 <sup>-3</sup>	Zn (AcO) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-5</sup>
実施例6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	1×10 <sup>-5</sup>	2-ヒドロキシピリジン	1×10 <sup>-3</sup>	Co (AcO) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-5</sup>
実施例7	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	1×10 <sup>-5</sup>	2-ヒドロキシピリジン	1×10 <sup>-3</sup>	Mn (AcO) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-5</sup>
実施例8	ジメチルアミノピリジン	1×10 <sup>-5</sup>	2-ヒドロキシピリジン	1×10 <sup>-3</sup>	Mn (AcO) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-5</sup>
比較例1	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBH <sub>4</sub>	1×10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-
比較例2	-	-	2-ヒドロキシピリジン	1×10 <sup>-3</sup>	Mn (AcO) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-5</sup>
比較例3	-	-	-	-	Mn (AcO) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-5</sup>

【0055】

【表2】

Run	Mv <sup>1)</sup>	耐加水分解性 <sup>2)</sup>
実施例1	24600	透明
実施例2	24400	透明
実施例3	23500	透明
実施例4	23700	透明
実施例5	21300	透明
実施例6	23000	透明
実施例7	22000	透明
実施例8	23800	透明
比較例1	13800	— <sup>3)</sup>
比較例2	14000	— <sup>3)</sup>
比較例3	9800	— <sup>3)</sup>

1) 20℃、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>での[η]を測定し、[η] = 1.23×10<sup>-5</sup>×Mv<sup>0.83</sup>より算出した。

30 2) シート(厚さ3mm)を121℃のスチームに48時間暴露させた後の状態を目視で判断。

3) 比較例1～3で得られた縮合物については、分子量が低く、反応促進の効果がないことが明らかであったので、耐加水分解性の評価は行わなかった。

【0056】

【発明の効果】本発明によりエステル交換法によりポリカーボネートを製造する際に、従来用いられていたエステル交換触媒の添加量を低減し、品質に優れたポリカーボネートを生産性よく製造することが可能となった。

40